

GAS DIFFUSION ELECTRODE FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2001202970
Publication date: 2001-07-27
Inventor: TANUMA TOSHIHIRO
Applicant: ASAHU GLASS CO LTD
Classification:
- International: H01M4/86; H01M4/88; H01M8/10
- european:
Application number: JP20000007383 20000117
Priority number(s): JP20000007383 20000117

Report a data error here

Abstract of JP2001202970

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas diffusion electrode for a solid polymer electrolyte fuel cell having satisfactory diffusion, electrical conductivity, water repellency, and durability. **SOLUTION:** A gas diffusion electrode is comprised of a catalyst and a fluorine-containing ion-exchange resin, and its average pore size is in the range of 0.1 μm to 10 μm and pore volume is in the range of 0.1 cm^3 to 1.5 cm^3 . Preferably, the gas diffusion electrode is manufactured from a viscous mixture, including a sol that includes particles having an average particle diameter of 0.5 μm to 50 μm or Sol particles having an average particle diameter of 10 nm to 100 nm.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-202970
(P2001-202970A)

(43)公開日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	U 5 H 0 1 8
4/88		4/88	Z 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-7383(P2000-7383)

(22)出願日 平成12年1月17日(2000.1.17)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 田沼 敏弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人 100082887

弁理士 小川 利春 (外2名)

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB12 DD08 EE03

EE08 EE12 EE19 HH00 HH01

HH04 HH05

5H026 AA06 CX05 EE02 EE05 EE12

EE19 HH01 HH04 HH05

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】良好なガス拡散性、導電性、撥水性、耐久性を有する固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極の提供。

【解決手段】触媒及び含フッ素イオン交換樹脂を有し、かつ平均細孔径が0.1~10 μ m及び細孔容積が0.1~1.5cm³を有するガス拡散電極。好ましくは、及び平均粒子径がそれぞれ0.5~50 μ mの粒子又は10~100nmのゾル粒子を含むゾルを含む粘性混合物から上記ガス拡散電極を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】イオン交換膜に接して配置される、固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極であって、触媒及び含フッ素イオン交換樹脂を含み、かつ平均細孔径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 及び細孔容積が $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極。

【請求項 2】前記触媒及び含フッ素イオン交換樹脂に加えて、さらに平均粒子径 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子を含む請求項 1 に記載のガス拡散電極。

【請求項 3】前記粒子が、触媒及び含フッ素イオン交換樹脂の含量 100 質量部に対して $1 \sim 50$ 質量部含まれる請求項 2 に記載のガス拡散電極。

【請求項 4】前記粒子が、シリカ、アルミナ、チタニア、ポリテトラフルオロエチレン及びポリエチレンから選ばれる少なくとも一種である請求項 2 又は 3 に記載のガス拡散電極。

【請求項 5】イオン交換膜に接して配置される、固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極の製造方法であって、触媒、含フッ素イオン交換樹脂及び平均粒子径 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子を溶媒中に分散又は溶解した粘性混合物から、平均細孔径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 及び細孔容積が $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ を有するガス拡散電極を形成することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 6】前記粒子は、嵩密度が $0.1 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、吸油量が 100 g 当たり 10 cm^3 以上である請求項 5 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 7】イオン交換膜に接して配置される、固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極の製造方法であって、触媒、含フッ素イオン交換樹脂及び平均粒子径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ のゾル粒子を含むゾルを溶媒中に分散又は溶解した粘性混合物から、平均細孔径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 及び細孔容積が $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ を有するガス拡散電極を形成することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 8】前記粘性混合物中の固形分濃度が、 $1 \sim 30$ 質量%である請求項 5、6 又は 7 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 9】前記触媒及び粒子を溶媒に分散させた液に対して、含フッ素イオン交換樹脂を混合せしめて粘性混合物を得る請求項 5～8 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 10】請求項 1～4 のいずれかに記載のガス拡散電極がイオン交換膜に接して配置された固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極及びその製造方法に関する

る。

【0002】

【従来の技術】水素と酸素を使用する燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。なかでも、近年、プロトン導電性のイオン交換膜を電解質として使用する固体高分子電解質型燃料電池は、作動温度が低く、出力密度が高く、且つ小型化が可能なため、車載用電源などの用途に有望視されている。

10 【0003】かかる固体高分子電解質型燃料電池は、上記のように作動温度が低い ($50 \sim 120^\circ\text{C}$) ことが特徴であるが、一方では、そのために排熱が補機動力などに有効利用しがたい難点がある。これを補う意味でも固体高分子電解質型燃料電池には、水素及び酸素の利用率の高い性能、即ち、高いエネルギー効率及び高い出力密度が要求されている。

20 【0004】固体高分子電解質型燃料電池が上記要求を満たすためには、電池を構成する要素のうち特にガス拡散電極及び該電極をイオン交換膜の両表面に形成したイオン交換膜—電極接合体が重要である。従来、かかるガス拡散電極は、電極反応を促進する触媒粉末及び導電性を高め、かつ水蒸気の凝縮による多孔体の閉塞（フラッディング）を防止するための含フッ素イオン交換樹脂を、エタノールなどのアルコール類の溶媒に溶解又は分散して含む粘性混合物を、イオン交換膜の表面に直接塗布するか、又は別のシート状基材に塗布して得られる層をイオン交換膜の表面に転写又は接合することにより形成されている。

30 【0005】しかしながら、このようにして得られるガス拡散電極は、ガス拡散性、導電性、撥水性、及び耐久性について必ずしも満足されるものではなく、また、上記粘性混合物をイオン交換膜又はシート状基材へ塗工してガス拡散電極を製造する場合、その塗工性などは、必ずしも良好でない問題を有していた。

【0006】そして、従来、このようなガス拡散電極を使用した固体高分子電解質型燃料電池は、その特性も十分に満足できるものではなく、特に出力電流密度などは、更に一層の向上が必要とされている。

【0007】

40 【発明が解決しようとする課題】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池及びガス拡散電極における従来の難点を解消するものであり、得られるガス拡散電極が、良好なガス拡散性、導電性、撥水性、更には耐久性を有し、これを燃料電池に使用した場合、出力電流密度などが優れた特性を有する固体高分子電解質型燃料電池用の新規なガス拡散電極を提供することを目的とする。

50 【0008】また、本発明は、粘性混合物のイオン交換膜又はシート状基材への塗工性が良好であり、上記ガス拡散電極を有利に製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究によると、固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散電極における上記の課題は、ガス拡散電極が触媒及び含フッ素イオン交換樹脂を含み、かつこれまでにない特定の平均細孔径と細孔容積を有する新規な物性を有する場合に達成されることが判明した。即ち、ガス拡散電極の平均細孔径及び細孔容積は、それぞれ $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 及び $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ とした場合には、該範囲外の場合に比較して、上記したようなガス拡散電極の性能が優れ、ひいては、特性の優れた燃料電池が得られることが見出された。

【0010】一方、このようなガス拡散電極は、触媒及び含フッ素イオン交換樹脂を溶媒中に溶解又は分散した粘性混合物を作製する場合に、上記触媒及び含フッ素イオン交換樹脂に加えて、特定の平均粒子径を有する粒子又はゾル粒子を含むゾルを使用し、これらを溶媒中に分散又は溶解せしめて粘性混合物を作製する場合に極めて有利に製造できることが判明した。これは、かかる特定の平均粒子径を有する粒子又はゾル粒子を使用することにより、上記粘性混合物の粘性が制御され、電極を形成する際の粘性混合物の塗工性が大きく改善されるだけでなく、得られるガス拡散電極の有する平均細孔径及び細孔容積の特性をも制御できるとの知見に基づくものである。

【0011】かくして、本発明は、イオン交換膜に接して配置される、固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極であって、触媒及び含フッ素イオン交換樹脂を含み、かつ平均細孔径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 及び細孔容積が $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極にある。

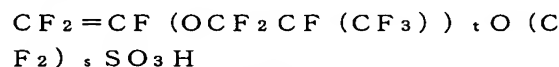
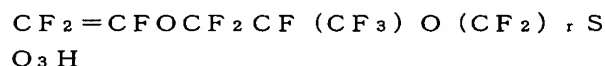
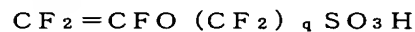
【0012】また、本発明は、イオン交換膜に接して配置される、固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極の製造方法であって、触媒と、含フッ素イオン交換樹脂と、平均粒子径 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子又は平均粒子径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ のゾル粒子を含むゾルとを溶媒中に分散又は溶解した粘性混合物より、平均細孔径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 及び細孔容積が $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ を有するガス拡散電極を形成することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極の製造方法にある。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明について更に説明する。本発明におけるガス拡散電極においては、触媒及び含フッ素イオン交換樹脂が必須の成分とされる。触媒としては、燃料極及び空気極で電極反応を促進する物質が使用されるが、好ましくは、白金などの白金族金属又はその合金が挙げられる。触媒は微粒子としてそのまま使用してもよいが、比表面積が、好ましくは、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭、カーボンブラックなどを担体として

使用し、金属の担持量が、触媒全質量の好ましくは、 $10 \sim 70\%$ の担持触媒を使用することもできる。

【0014】ガス拡散電極に含まれる含フッ素イオン交換樹脂は、導電性及びガスの透過性の点から、イオン交換容量として、 $0.5 \sim 2.0$ ミリ当量/グラム乾燥樹脂を有するものが好ましく、特に、 $0.8 \sim 1.5$ ミリ当量/グラム乾燥樹脂を有するものが適切である。また、含フッ素イオン交換樹脂は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と、スルホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位とを含む共重合体からなるものが好ましい。上記スルホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n-\text{M}$ を有するものが好ましい。ここで、 m は $0 \sim 3$ の整数、 n は $1 \sim 12$ の整数、 p は 0 又は 1 であり、 X は F 又は CF_3 であり、 M はスルホン酸基、カルボン酸基、又はその前駆体基である。それらの好ましい具体例として以下の化合物が挙げられる。下記の式中、 q 、 r 、 s は $1 \sim 8$ の整数、 t は $1 \sim 3$ の整数である。



【0015】ガス拡散電極に含まれる触媒と含フッ素イオン交換樹脂とは、質量比で触媒：含フッ素イオン交換樹脂が $0.4 : 0.6 \sim 0.95 : 0.05$ であることが電極の導電性と撥水性の点から好ましい。特に、 $0.6 : 0.4 \sim 0.8 : 0.2$ が適切である。なお、ここでいう触媒の質量は、担持触媒の場合には担体の質量を含むものである。

【0016】また、本発明のガス拡散電極は、平均細孔径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 及び細孔容積が $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ を有することが必要である。かかる場合には、ガス拡散電極のガス拡散性、導電性、撥水性、更には耐久性のいずれについても優れるが、特にガス拡散性と導電性とが両立し、好ましいことが判明した。

【0017】上記本発明のガス拡散電極は、触媒及び含フッ素イオン交換樹脂を溶媒中に分散又は溶解した粘性混合物を使用して製造されるが、本発明では、かかる触媒と含フッ素イオン交換樹脂とともに、平均粒子径が、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子又は平均粒子径が、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ のゾル粒子を含むゾルを含有させることによりガス拡散電極の細孔構造を制御することが好ましい。

【0018】上記平均粒子径が、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子を使用する場合、この平均粒子径が、この範囲よりも小さいときは、電極の十分なガス拡散性が得られなくなり、一方、上記範囲よりも大きいときには、空隙が大きくなり過ぎ、導電性が低くなり不適當である。平均粒子

径は、なかでも1~30 μ mが特に適切である。

【0019】また、上記平均粒子径を有する粒子の嵩密度は、粒子単独の粉体として測定したときに、0.1~1.2g/cm³であるのが好ましく、また吸油量が、100g当たり、10cm³以上であるのが好ましい。嵩密度が上記範囲よりも小さい場合は、平均粒子径が小さくなり、電極にしたときにガス拡散性が悪化する。一方、上記範囲より大きい場合は、平均粒子径が大きいため、電極にしたときに導電性が悪化する。また、吸油量は、上記範囲より小さい場合は、電極にしたときにガス拡散性が悪化する。上記範囲のなかでも、嵩密度は、0.2~0.9g/cm³が特に好ましく、また、吸油量は、100g当たり20cm³以上が特に好ましい。

【0020】ここで、嵩密度は、メスシリンダーに上記粒子20cm³を計り取りその質量を測定した値である。また吸油量は、上記粒子1~5gをガラス板に取り、フタル酸ジオクチル（以下、DOPという）をビュレットから少量ずつ試料の中央に滴下し、その都度ヘラで練り合わせる。滴下、練り合わせの操作を繰り返して全体が初めて一本の棒状にまとまった時を終点として、DOPの量を求め、次の式によって給油量を算出する。
吸油量=DOP(g)/試料(g)×100

【0021】一方、粘性混合物を形成する場合、上記粒子に代えて、又は、これと共に本発明では、平均粒子径が、10~100nmのゾル粒子を含むゾルを使用することができ、この場合も同様な効果が得られることが判明した。ゾルの形成媒体としては、粘性混合物を形成するのと同じ、好ましくは水などの水性媒体が適切である。ゾル粒子の平均粒子径が上記範囲よりも小さい場合には、電極を形成した際に十分な細孔が形成されず、ガス拡散性が悪くなる。一方、大きい場合には、電極の導電性が低下する。なかでも、平均粒子径は、20~80nmが適切である。

【0022】上記平均粒子径を有する粒子及びゾル粒子の材質は、無機物質でも有機物質でもよいが、粘性混合物の媒体となる溶媒に対して溶解性のないものが必要である。溶解してしまう場合は多孔質物質の粒子形状を維持できないため、上記の細孔構造が得られない。無機物質の好ましい例としては、シリカ、アルミナ、チタニアなどが挙げられ、なかでも得られるガス拡散電極を好ましい範囲の細孔径及び細孔容積に制御しやすい点でシリカ、チタニアが好ましい。また、有機物質の好ましい例としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられ、なかでも比較的高温度でも軟化しにくく安定であるためポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンが好ましい。かくして、本発明では、シリカ、アルミナ、チタニア、ポリテトラフルオロエチレン及びポリエチレンから選ばれる少なくとも一種が使用される。これら粒子物質は、材質の異なる2種類以上のもの又は、同じ材質で物性の異なる2種類以上の

ものを併用することもできる。

【0023】上記粒子又はゾル粒子の使用量は、粘性混合物の他の成分である触媒及び含フッ素イオン交換樹脂の含量の100質量部に対して、1~50質量部が好ましく、特に、3~30質量部が好ましい。かかる範囲外の使用量の場合、粘性混合物の上記した良好な塗工性及びガス拡散性が得られにくくなる。

【0024】本発明におけるガス拡散電極の形成においては、上記した成分のほかに必要に応じて他の物質が加えられる。例えば空気極には、生成する水による閉塞をさらに防止するため撥水剤が加えられる。撥水剤としては、好ましくは、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）との共重合体、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

【0025】上記ガス拡散電極を形成する、触媒、含フッ素イオン交換樹脂及び粒子等は、次いで、溶媒中に分散又は溶解し、粘性混合物が作製される。ここで使用される溶媒としては、均一な組成を有し、塗工性が良い粘性混合物を形成し、また、粘性混合物の塗工後には速やかに除去できる性質を有するものの使用が好ましい。例えば、炭素数1~6のアルコール類、炭素数2~6のエーテル類、炭素数2~6のジアルキルスルホキシド、水、含フッ素炭化水素などの一種又は二種以上の溶媒が使用される。溶媒を二種以上併用する場合は、その一種として水を使用し、水性溶媒とするのが好ましい。

【0026】かかる溶媒は、沸点が好ましくは、40~160℃、特に、60~120℃であるものが適切である。好ましい具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1,4-ジオキサン、n-プロピルエーテル、ジメチルスルホキシド、1,1-ジクロロ-2,2,3,3-テトラフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,2,2,3-テトラフルオロプロパン、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールなどが挙げられる。

【0027】本発明においては、粘性混合物に含まれる触媒、含フッ素イオン交換樹脂及び上記平均粒子径を有する粒子のうち、含フッ素イオン交換樹脂以外は溶媒に対して溶解性を有さず、また含フッ素イオン交換樹脂も、その一部は溶解するが全部は溶解しないため分散状態にある。このため粘性混合物は粘性を示すが、この粘度を調節するために、セルロース類を粘性混合物中に添加してもよい。セルロース類は、触媒及び含フッ素イオン交換樹脂の含量に対し、好ましくは、0.1~20質量%、特に1~10質量%使用されるのが適切である。

【0028】かかる粘性混合物を作製する手段は、触媒、含フッ素イオン交換樹脂及び上記粒子等を単純に溶媒に溶解、分散させてもよく、また含フッ素イオン交換

樹脂を溶媒に溶解又は分散したものに、触媒及び粒子等を分散させてもよい。特に、触媒及び上記粒子を溶媒に分散したものに、含フッ素イオン交換樹脂を溶解させる場合に得られる電極特性が向上するので好ましい。これは、粘性混合物に触媒が良好に分散することに基づくものと思われる。

【0029】このようにして、触媒、含フッ素イオン交換樹脂及び粒子等が溶媒中に溶解又は分散された粘性混合物が得られる。この場合、触媒、粒子等及び一部の含フッ素イオン交換樹脂は溶媒に溶解せず、固形物として粘性混合物中に存在するので、粘性混合物の粘度が増大する。この場合の粘性混合物中の固形分濃度は、好ましくは、1～30質量%であり、特に、5～20質量%が適切である。

【0030】更に、上記粘性混合物には、本発明の目的を阻害しない限り、必要に応じて他の物質を添加することができる。例えば、増粘剤又は希釈剤、更には増孔剤などが添加できる。増粘剤としては、セロソルブ系のものが使用でき、希釈剤としては、水、炭化水素、含フッ素炭化水素などが使用できる。増孔剤としては、シリ

カ、アルミナなどが使用できる。
【0031】上記粘性混合物から固体高分子電解質たるイオン交換膜の表面にガス拡散電極を形成する場合、粘性混合物をイオン交換膜に直接塗布して電極を形成するか、又はカーボンペーパーなどのシート状基材の表面に塗布し、電極を形成した後、これをイオン交換膜に転写又は接合することにより電極を形成できる。粘性混合物のイオン交換膜又はシート状基材への塗布は、ダイコーター、スクリーン印刷などの既存の方法を適用できる。上記電極をシート状基材に形成しこれをイオン交換膜に転写し又は接合する場合、ホットプレス法、接着法（特開平7-220741公報、特開平7-254420公報）などが使用できる。

【0032】かくして、形成されるガス拡散電極の厚みは、好ましくは、1～50μm、特に、5～30μmが適切である。また、本発明で形成されるガス拡散電極は、特に上記溶媒に溶解しない粒子物質の使用により、電極を形成する粘性混合物の粘性が制御され、電極を形成する際の粘性混合物の塗布性が大きく改善されるとともに得られる電極の平均細孔径及び細孔容積の制御が容易になり、種々の平均細孔径及び細孔容積を有する電極の製造が可能となり、上記の平均細孔径が0.1～10μm及び細孔容積が0.1～1.5cm³/gを有するガス拡散電極を容易に製造できる。

【0033】本発明で、表面に電極が形成されるイオン交換膜は、イオン交換容量として、好ましくは、0.5～2.0ミリ当量/グラム乾燥樹脂を有し、厚みとして、好ましくは、10～80μmを有する。イオン交換膜を構成する材料としては、上記電極の形成に使用された含フッ素イオン交換樹脂として記載された材料から選

択して使用できる。なかでも、スルホン酸基を有する含フッ素イオン交換樹脂が好ましく、特に、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CFX}$ （ CF_2 ）_m-O-（ CF_2 ）_n-SO₃H（式中、mは0～3、nは1～12、pは0又は1、XはF又はCF₃。）との共重合体からなるスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換樹脂が適切である。

【0034】

【実施例】以下に本発明の具体的な態様を実施例によって詳しく説明するが、本発明の解釈はこれらに限定されないことはいうまでもない。

【0035】【実施例1】カーボンブラック粉末に白金を40質量%担持した触媒2.1gを、イオン交換容量が1.1ミリ当量/g乾燥樹脂である $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ との共重合体からなる含フッ素イオン交換樹脂の5.3質量%エタノール溶液17.1gによく分散させ、更に平均粒子径が80nmのシリカを全質量の5.5%含むシリカゾル（溶媒：水）10.8gを添加し、十分に分散させることにより固形分濃度が全質量の10%の粘性混合物を得た。

【0036】イオン交換膜として、フレミオンS膜（スルホン酸型パーフルオロカーボンイオン交換膜の旭硝子社商品名、イオン交換容量1.0ミリ当量/g乾燥樹脂、膜厚50μm）を使用し、該イオン交換膜に対して、空気極側及び水素極側の両面に上記粘性混合物を、いずれも白金含有量が0.5mg/cm²となるようにパーコーターにて塗布した。次いで、120℃にて1時間乾燥することにより、厚み20μmの多孔質のガス拡散電極を両表面に有する、イオン交換膜・電極接合体（電極面積10cm²）を作製した。なお、得られたガス拡散電極を削り取り、水銀ポロシメーターで細孔分布を測定したところ、平均細孔径が0.15μm、細孔容積が0.8cm³/gであった。

【0037】かかるイオン交換膜・電極接合体を使用して燃料電池セルを組み立て、該燃料電池を、0.2MPa、水素/空気系、セル温度70℃において0.60Vの定電圧駆動で連続運転し、出力電流密度（A/cm²）の経時的な変化を測定したところ、表1に示す結果が得られた。

【0038】【実施例2】実施例1において、シリカゾルの代わりに、平均粒子径20μmのポリスチレン粒子を0.6g及び水17.1gを添加した他は、実施例1と全く同様にして固形分濃度が全質量の10%の粘性混合物を得た。かかる粘性混合物を使用した他は、実施例1と全く同様にしてイオン交換膜・電極接合体を作製し、且つ実施例1と同様にして、燃料電池セルを組み立て、その性能を測定したところ、表1に示す結果が得られた。なお、得られたガス拡散電極は、平均細孔径が1.5μm、細孔容積が1.3cm³/gであった。

【0039】〔実施例3〕ポリスチレン粒子の代わりに、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムを用いた他は、実施例2と同様にして固形分濃度が全質量の10%の粘性混合物を得た。かかる粘性混合物を使用した他は、実施例1と全く同様にして、イオン交換膜・電極接合体を作製し、且つ実施例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、その性能を測定したところ、表1に示す結果が得られた。なお、得られたガス拡散電極は、平均細孔径が $0.7\mu\text{m}$ 、細孔容積が $1.1\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

【0040】〔比較例1〕空気極側に塗布する粘性混合物の調製において、シリカゾル水溶液を使用しないほか *

	10時間後	500時間後	1000時間後
実施例 1	1.74	1.73	1.72
2	1.72	1.72	1.71
3	1.76	1.76	1.74
比較例 1	1.20	1.16	1.13

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、特定の平均細孔径及び細孔容積を有する、良好なガス拡散性、導電性、撥水性、更には耐久性を有するガス拡散電極が提供される。かかるガス拡散電極を用いた固体高分子電解質型燃料電池は出力電流密度が高いなどの優れた特性を有し、且つ

*は、実施例1と同様にして空気極を作製し、これをバーコーターにより塗布した。

【0041】上記空気極側の電極が異なるほかは、実施例1と全く同様にしてイオン交換膜・電極接合体を作製し、且つ実施例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、その性能を測定したところ、表1に示す結果が得られた。なお、得られたガス拡散電極は、平均細孔径が $0.08\mu\text{m}$ 、細孔容積が $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

10 【0042】

【表1】

経時劣化が小さい。また、本発明によれば、粘性混合物のイオン交換膜への塗工性が良好で、イオン交換膜の表面にガス拡散電極が簡便かつ良好に形成され、また上記特定の平均細孔径及び細孔容積を有するガス拡散電極を容易に製造する方法が提供される。